

13/9/1
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013487288 **Image available**
WPI Acc No: 2000-659231/200064
XRAM Acc No: C00-200191

Preparation of polyorganosiloxane type latex having smaller number average particle diameter with small amount of emulsifier

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000264968	A	20000926	JP 9969449	A	19990316	200064 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9969449 A 19990316

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000264968	A	8	C08G-077/06	

Abstract (Basic): JP 2000264968 A

NOVELTY - Preparation of polyorganosiloxane latex having number average particle diameter of 0.008-0.1 micron comprises emulsion-polymerizing mixture of cyclic organosiloxane oligomer which

comprises unit (1) and consists of 1-10 wt. % of trimer, 40-95 wt. % of

tetramer, 5-40 wt. % of heptamer and 0-10 wt. % of hexamer.

DETAILED DESCRIPTION - Preparation of polyorganosiloxane latex having number average particle diameter of 0.008-0.1 micron comprises

emulsion-polymerizing mixture of cyclic organosiloxane oligomer which

comprises unit of formula (1) and consists of 1-10 wt. % of trimer, 40-95 wt. % of tetramer, 5-40 wt. % of heptamer and 0-10 wt. % of hexamer.

R1, R2=1-10C monovalent hydrocarbon, e.g., methyl, ethyl, propyl or phenyl.

USE - The latex is suitable for example as an impact resistant-improving agent, a sliding properties-imparting agent, a water-repellent-imparting agent, a processing assistant of molding material, a flame retardant, or coating material.

ADVANTAGE - The method produces polyorganosiloxane type latex having number average particle diameter of 0.1 micron or less with smaller amount of emulsifier than that for the conventional technique.

pp; 8 DwgNo 0/0
Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Component: The mixture of cyclic organosiloxane oligomer is that of cyclic dimethylsiloxane oligomer.

Preferred Method: The emulsion polymerization is carried out at a pH value of 3 or less at least 60 degreesC.

Title Terms: PREPARATION; TYPE; LATEX; SMALLER; NUMBER; AVERAGE;
PARTICLE;
DIAMETER; AMOUNT; EMULSION
Derwent Class: A26; A82; G02
International Patent Class (Main): C08G-077/06
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00A; A07-B04; A10-D; G02-A05; G02-A05D
Polymer Indexing (PS):
<01>
001 018; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D32 D76 D50 D82 D83 D84 D85 D86
D87
D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 F86; P1445-R F81 Si 4A; P0055;
H0000;
H0237-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2595-R L2506; L9999 L2551
L2506;
L9999 L2744 L2733; L9999 L2777; M9999 M2084; S9999 S1456-R;
S9999
S1025 S1014; A999 A293; A999 A340-R; A999 A248-R; A999 A453
A420;
A999 A782
002 018; P1456 P1445 F81 F86 D01 D11 D50 D82 Si 4A; P0055; H0000;
H0237-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2595-R L2506; L9999 L2551
L2506;
L9999 L2744 L2733; L9999 L2777; M9999 M2084; S9999 S1456-R;
S9999
S1025 S1014; A999 A293; A999 A340-R; A999 A248-R; A999 A453
A420;
A999 A782
003 018; ND03; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5209 B5185 B4740;
Q9999
Q7114-R
004 018; R01514 D00 D67 F21 H- O- 6A Na 1A; C999 C204; C999 C306;
C999
C328
005 018; R02057 D01 D11 D10 D50 D60 D76 D93 F62; R05325 D01 D11 D10
D19
D18 D31 D50 D61 D76 D93 F62 Na 1A; A999 A635 A624 A566; A999
A771
<02>
001 018; P0000; S9999 S1434
002 018; A999 A293; A999 A340-R; A999 A453 A420; A999 A248-R; S9999
S1456-R; S9999 S1025 S1014
?

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-264968

(P2000-264968A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl.
C 08 G 77/06

識別記号

F I
C 08 G 77/06

テマコード*(参考)
4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平11-69449

(22)出願日

平成11年3月16日(1999.3.16)

(71)出願人 000000941

鍾淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24

(72)発明者 滝川 和徳

兵庫県高砂市西畑1-13-2-304

(72)発明者 中森 大介

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-17

(72)発明者 濱口 茂樹

兵庫県宝塚市宝梅3-1-15

Fターム(参考) 4J035 BA03 CA01N CA14N EA01
EB02 LA08 LB01 LB07

(54)【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法。

(57)【要約】 (修正有)

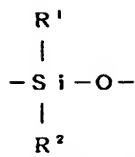
【課題】 少量の乳化剤で数平均粒子径が0.1 μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスを提供すること。

【解決手段】 球状オルガノシロキサンオリゴマーとして3量体0~10重量%、4量体40~95重量%、5量体5~40重量%、6量体以上0~10重量%からなるオリゴマーを用いて、PH3以下の酸性状態で、かつ60℃以上に加熱して乳化重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：

【化1】



(式中、R¹、R²はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、R¹、R²は同じでもよく異なってもよい)で表される単位からなる環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物を乳化重合してなる数平均粒子径が0.008～0.1μmのポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法であって、環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物が3量体0～10重量%、4量体40～95重量%、5量体5～40重量%、6量体以上0～10重量%からなることを特徴とする製造方法。

【請求項2】 環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物が環状ジメチルシロキサンオリゴマーの混合物である請求項1記載のポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法。

【請求項3】 乳化重合を、pH3以下酸性状態で、かつ60℃以上に加熱して行なう請求項1または2のポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性改良剤、摺動性付与剤、撥水性付与剤、成形材料の加工助剤、難燃剤およびコーティング材料などに用いるのに適した、数平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオルガノシロキサン系粒子は、弹性、耐水性、熱安定性、耐候性、難燃性および潤滑性などの性質が良好であるために、該粒子を含むラテックスは耐衝撃性改良剤、摺動性付与剤、撥水性付与剤、成形材料の加工助剤、難燃剤およびコーティング材料などの原料として広く利用されている。これらの用途においては、より高い性能を発現させるために、ポリオルガノシロキサン系ラテックスの平均粒子径を0.1μm以下にすることがいくつか検討されているが、いまだ満足のいくものがえられていない。

【0003】特開昭62-141029号公報には、水と重合触媒からなる反応系に、オクタメチルシクロテトラシロキサン(環状ジメチルシロキサンオリゴマーの4量体)、乳化剤および水からなるエマルジョンを添加、重合させることにより平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスを製造する方法が開示されている。

【0004】特開平5-194740号公報には、水と重合触媒からなる反応系に、オクタメチルシクロテトラシロキサン(環状ジメチルシロキサンオリゴマーの4量体)、シロキサン系架橋剤、シロキサン系グラフト交叉剤の混合物、乳化剤および水からなるエマルジョンを滴下させて重合させることにより平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスを製造する方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭62-141029号公報および前記特開平5-194740号公報に開示されたいずれの方法も、ポリオルガノシロキサン系ラテックスの粒子径を0.1μm以下にするためには多量の乳化剤を使用せねばならず、えられたポリオルガノシロキサン系ラテックスを原料とした摺動性改良剤などは熱可塑性樹脂等に配合して成形すると、残存乳化剤に起因する成形体外観の悪化などの品質問題を引き起こす。

【0006】本発明の主旨とするところは、従来の方法よりも少量の乳化剤で数平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスを製造することである。

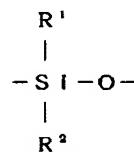
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定の構造単位からなる環状オルガノシロキサンオリゴマーの特定組成の混合物を用いると、従来の技術より少量の乳化剤で数平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスを製造することができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、一般式：

【0009】

【化2】



(式中、R¹、R²はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、R¹、R²は同じでもよく異なってもよい)で表される単位からなる環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物を乳化重合してなる数平均粒子径が0.008～0.1μmのポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法であって、環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物が3量体0～10% (重量%、以下同様)、4量体40～95%、5量体5～40%、6量体以上0～10%からなることを特徴とする製造方法(請求項1)、環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物が環状ジメチルシロキサンオリゴマーの混合物である請求項1記載

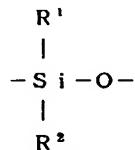
のポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法（請求項2）、乳化重合を、pH3以下の酸性状態で、かつ60℃以上に加熱して行なう請求項1または2のポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法（請求項3）に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式：

【0011】

【化3】



（式中、R¹、R²はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、R¹、R²は同じでもよく異なってもよい）で表される単位からなる環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物を乳化重合してなる数平均粒子径が0.008～0.1μmのポリオルガノシロキサン系ラテックスの製造方法であって、環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物が3量体0～10%、4量体40～95%、5量体5～40%、6量体以上0～10%（合計量100%）からなることを特徴とする製造方法である。

【0012】本発明によってえられるポリオルガノシロキサン系ラテックスは、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる数平均粒子径が0.008～0.1μmであり、好ましくは0.01～0.08μmである。

【0013】数平均粒子径があまりにも小さいばあい、うること自体困難になる傾向にあり、またあまりにも大きいばあい、たとえばコーティング材料としてもちいたばあいに塗膜表面の平滑性が乏しくなる傾向にある。

【0014】前記環状オルガノシロキサンオリゴマーは、ポリオルガノシロキサン鎖の主骨格を形成するための成分であり、その具体例としては、環状ジメチルシロキサンオリゴマー、環状ジエチルシロキサンオリゴマー、環状メチルフェニルシロキサンオリゴマー、環状ジフェニルシロキサンオリゴマーなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、経済的な点から環状ジメチルシロキサンオリゴマーが特に好ましい。

【0015】たとえば、前記環状ジメチルシロキサンオリゴマーの3量体はヘキサメチルシクロトリシロキサン、4量体はオクタメチルシクロテトラシロキサン、5量体はデカメチルシクロペンタシロキサン、6量体はドデカメチルシクロヘキサシロキサン、7量体はテトラデカメチルシクロヘプタシロキサンなどとして市販されている。本発明の環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物とは、こうした同族体が混合したものという。

【0016】本発明を達成するには、前記環状オルガノ

シロキサンオリゴマーの混合物が、3量体0～10%、4量体40～95%、5量体5～40%、6量体以上0～10%（合計量100%）からなることが必要である。特に、平均粒子径がより小さいものを得やすいという点で、3量体1～6%、4量体54～93%、5量体5～30%、6量体以上1～10%であることが好ましい。なお、環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物の組成を分析的に確認するばあい、ガスクロマトグラフィー（たとえば、”シリコーンハンドブック”伊藤邦雄編、日刊工業新聞社 1990年度出版、p. 785などに記載の条件）により容易に確認可能である。

【0017】前記3量体は任意成分であるが、使用量が多すぎると系の安定性が低下する傾向にある。

【0018】前記4量体が少なすぎるばあいコストアップになる傾向にあり、多すぎるばあい、従来技術に比べて少量の乳化剤で数平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスがえられるという本発明の特徴がえられない傾向にある。

【0019】前記5量体が少なすぎるばあい、従来技術に比べて少量の乳化剤で数平均粒子径0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスがえられるという本発明の特徴がえられない傾向にあり、多すぎるばあい、コストアップになる傾向にある。

【0020】前記6量体以上のオリゴマーは任意成分であるが多すぎるとコストアップになる傾向にあるとともに系の安定性が低下する傾向もある。

【0021】なお、前記6量体以上のオリゴマーの上限としては、20量体、さらには10量体であることが好ましく、該オリゴマーが20量体をこえると重合中の系の安定性が低下する傾向にある。

【0022】前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物の乳化重合は、たとえば、米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等などに記載の公知の方法を用いて行なうことができる。

【0023】たとえば、前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合することができる。かかる方法においては、機械的剪断により数μm以上のエマルジョン滴を調製することが、重合後にえられるポリオルガノシロキサン系ラテックスの数平均粒子径を0.008～0.1μm、好ましくは0.01～0.08μmの範囲で制御しやすることから好ましい。

【0024】さらに、数平均粒子径を0.008～0.1μm、好ましくは0.01～0.08μmの範囲でかつ粒子径分布の狭いものをえるためには、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数μm以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1～20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたポリオルガノシロキサンをシードとしてそ

の存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたポリオルガノシロキサン系ラテックスの粒子径分布の変動係数 ($100 \times$ 標準偏差 / 数平均粒子径 (%)) は 50% 以下になる傾向にある。また、該多段重合において、ポリオルガノシロキサンのシードの代わりに、ビニル系単量体（例えばスチレン、アクリル酸ブチルなど）を通常の乳化重合法により重合してなるビニル系重合体を用いて同様の多段重合を行なつても、えられるビニル系重合体含有ポリオルガノシロキサン（変性ポリオルガノシロキサン）系ラテックスの粒子径分布の変動係数 ($100 \times$ 標準偏差 / 数平均粒子径 (%)) は 50% 以下になる傾向にある。

【0025】前記数 μm 以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

【0026】また、これら的方法で使用される乳化剤は、酸性領域でも乳化剤として活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、（ジ）アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0027】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加して pH を 1~3 にするのが好ましい。とくに、アルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルスルホン酸は、乳化剤としても作用することから好ましい。

【0028】前記重合時の反応温度は 60~120°C、さらには 70~100°C であるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

【0029】かくしてポリオルガノシロキサン系ラテックスがえられるが、酸性状態下では、ポリオルガノシロキサンの骨格を形成している S_i-O-S_i 結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度（後述する 3 官能以上のシラン化合物を併用するばあい）のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるために、ポリオルガノシロキサンラテックスを製造する際の重合を 60°C 以上で行ったあと室温程度に冷却して 5~100 時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0030】また、前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物とともに、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物

などを併用して重合してもよい。

【0031】併用の仕方は、たとえば、前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物を混合してから重合してもよいが、たとえば該環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物を重合中または重合後に、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物および（または）ビニル系重合性基含有シラン化合物をそのままの状態またはエマルジョンの状態で添加して重合することもできる。特に、ビニル系重合性基含有シラン化合物を添加するばあい、重合時の加熱によりビニル系重合性基が失活するのを抑えることができる点で後者の併用の仕方が好ましい。

【0032】前記2官能シラン化合物は、前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物の重合時に共重合してポリオルガノシロキサン鎖の主骨格に取り込まれる成分であり、具体例としては、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは、えられるポリオルガノシロキサンの屈折率を高められる点や難燃性を付与できる点でジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが好ましく用いられる。

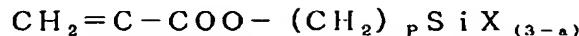
【0033】前記3官能以上のシラン化合物は、前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物、2官能シラン化合物などと共重合することによりポリオルガノシロキサンに架橋構造を導入してゴム弹性を付与するための成分、すなわちポリオルガノシロキサンの架橋剤として用いられる。具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどの4官能、3官能のアルコキシシラン化合物などがあげられる。これらのなかではテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランが架橋効率の高さの点から好ましく用いられる。

【0034】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は、前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、たとえばえられるポリオルガノシロキサンにビニル系単量体をグラフト重合する際のグラフト点を形成する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて

架橋結合を形成させる（たとえば、特開平10-292023号公報明細書参照）ことができ架橋剤としても使用できる成分でもある。なお、このばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

 R^3

|



（式中、 R^3 は水素原子、メチル基、 R^4 は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1～6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1～6の数を示す）で表

 R^4_a

|



わされるシラン化合物、一般式（II）：

【0036】

【化4】



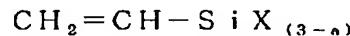
（式中、 R^4 、X、a、pは一般式（I）と同じ）で表わされるシラン化合物、一般式（III）：

【0038】

【化6】

 R^4_a

|



（式中、 R^4 、X、a、pは一般式（I）と同じ）で表わされるシラン化合物、一般式（IV）：

【0039】

【化7】

 R^4_a

|



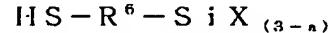
（式中、 R^4 、X、a、pは一般式（I）と同じ、 R^5 は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す）で表わされるシラン化合物、一般式（V）：

【0040】

【化8】

 R^4_a

|



（式中、 R^4 、X、a、pは一般式（I）と同じ、 R^6 は炭素数1～18の2価の炭化水素基を示す）で表わされるシラン化合物などがあげられる。

【0041】一般式（I）～（V）の R^4 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、また、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式（IV）の R^5 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン

【0035】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物の具体例としては、たとえば、一般式（I）：

【0036】

【化4】

 R^4_a

|



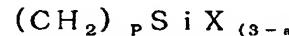
わされるシラン化合物、一般式（II）：

【0037】

【化5】

 R^4_a

|



基、ブチレン基などがあげられ、一般式（V）の R^6 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などがあげられる。

【0042】一般式（I）で表わされるシラン化合物の具体例としては、たとえば β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどが、一般式（II）で表わされるシラン化合物の具体例としては、 p -ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、 p -ビニルフェニルトリメトキシシラン、 p -ビニルフェニルトリエトキシシラン、 p -ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどが、一般式（III）で表わされるシラン化合物の具体例としては、 p -ビニルメチルジメトキシシラン、 p -ビニルメチルジエトキシシラン、 p -ビニルトリメトキシシランなどが、一般式（IV）で表わされるシラン化合物の具体例としては、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどが、一般式（V）で表わされるシラン化合物の具体例としては、メルカブトプロピルトリメトキシシラン、メルカブトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式（I）、一般式（II）、一般式（V）で表わされるシラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0043】なお、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるばあいには、架橋

剤としても作用する。

【0044】前記環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物、およびビニル系重合性基含有シラン化合物の重合時の使用割合は、通常、環状オルガノシロキサンオリゴマーの混合物40～100%、さらには50～99%、2官能シラン化合物0～60%、さらには0～50%、3官能以上のシラン化合物0～60%、さらには0.5～50%、ビニル系重合性基含有シラン化合物0～60%、さらには0.5～50%であるのが好ましい。

【0045】前記2官能シラン化合物は任意成分であるが、その使用割合が多すぎるばあいには、えられるポリオルガノシロキサン系ラテックスの安定性が低下する傾向がある。

【0046】前記3官能以上のシラン化合物は任意成分であるが、その使用割合が多すぎるばあい、えられるポリオルガノシロキサン系ラテックスの安定性が低下する傾向がある。

【0047】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は任意成分であるが、その使用割合が多すぎるばあい、えられるポリオルガノシロキサン系ラテックスの安定性が低下する傾向がある。

【0048】これらの方法でえられるポリオルガノシロキサン系ラテックスの粒子径分布の変動係数は、好ましくは10～100%あり、さらに好ましくは20～50%である。該ポリオルガノシロキサン系ラテックスを50℃で5日間乾燥させてえられる固形成分は、たとえばトルエンに室温で24時間浸漬したばあいのトルエン不溶分量は好ましくは0～100%，さらに好ましくは0～95%である。トルエン不溶分量が0～30%のばあい、トルエンに可溶する部分のポリスチレン換算重量平均分子量は好ましくは5千～50万、さらに好ましくは1万～30万である。該ポリオルガノシロキサン系ラテックスがこれらの条件を満たすばあい難燃剤や耐衝撃性改質剤などに使用する際に物性が良好という点で好ましい。

【0049】前記乳化状態の重合によってえられたポリオルガノシロキサン系ラテックスから、ポリオルガノシロキサン系の固体あるいは粉体を回収するばあい、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸のような無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固し、(熱)水で洗浄後、脱水乾燥する方法が用いられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0050】

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0051】なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

【重合転化率】 ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、固形成分量／仕込み単体量×100(%)で算出した。

【数平均粒子径】 測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント(LEED&NORTHRUP INC INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により数平均粒子径(μm)および粒子径分布の変動係数(標準偏差/数平均粒子径(%))を測定した。

【重量平均分子量】 重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで測定した。測定用試料は、ポリオルガノシロキサン系ラテックスを50℃で5日間乾燥させてなる固体をTHFに濃度が1%(重量/体積%)になるように溶解させて調製した。測定装置はTSKgel CMHx1カラムを備えた東ソー社製のHLC-8020クロマトグラフを用い、THFを移動相として、ポリスチレン換算数平均分子量を求めた。

【トルエン不溶分量】 ポリオルガノシロキサン系ラテックスを50℃で5日間乾燥させてなる固体0.5gを室温にてトルエン80mlに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離して該固体または該粉体のトルエン不溶分の重量分率(%)を測定した。

【0052】実施例1～3、比較例1～4

純水300部、表1に示す割合で環状ジメチルシロキサンオリゴマーを混合してえた混合物100部、さらにドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)を表1に示す量で混合した混合液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹入口、単体量追加口、温度計を備えた5口フラスコに仕込み、90℃に約40分かけて昇温後、4時間反応させた。その後、25℃に冷却して20時間保持した後、系のpHを水酸化ナトリウムで8.0～8.5に戻して重合を終了した。えられたラテックスの固形分濃度、重合転化率、数平均粒子径、粒子径分布の変動係数、ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量を測定し、結果を表1に示す。

【0053】なお、表中のD3はヘキサメチルシクロトリシロキサン、D4はオクタメチルシクロテトラシロキサン、D5はデカメチルシクロペンタシロキサン、D6はドデカメチルシクロヘキサシロキサン、D7はテトラデカメチルシクロヘプタシロキサンである環状ジメチルシロキサンオリゴマーを示す。

【0054】

【表1】

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物(部)	D 3	—	—	5	—	—	5	20
	D 4	9.5	8.0	6.9	10.0	10.0	9.5	8.0
	D 5	5	2.0	2.0	—	—	—	—
	D 6	—	—	5	—	—	—	—
	D 7	—	—	1	—	—	—	—
	乳化剤(SDBS+DBSA)	0.5 1	0.5 1	0.5 1	0.5 1	5 1	0.5 1	0.5 1
固形分濃度(%)	21	21	21	21	22	21	21	21
重合転化率(%)	87	86	88	88	87	86	86	86
数平均粒子径(μm)	0.09	0.08	0.04	0.13	0.09	0.13	0.12	0.12
粒子径分布の変動係数(%)	40	40	48	40	40	39	40	40
重量平均分子量	22万	21万	21万	22万	21万	22万	22万	22万

表1より、特定組成の環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を用いると単一の環状ジメチルシロキサンオリゴマーまたは特定組成外の環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を用いたばあいに比べて数平均粒子径のより小さいものがえられることがわかる。また単一の環状ジメチルシロキサンオリゴマーを用いて、環状ジメチルシロキサンオリゴマーの混合物を用いてえられる数平均粒子径をえようとすると4倍以上の乳化剤(SDBS+DBSA)が必要であることがわかる。

【0055】実施例4～6および比較例4～7

環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物(D3 5%、D4 6.9. 5%、D5 20%、D6 5%、D7 0. 5%)、テトラエトキシシラン(TEOS)、メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン(MPrDMS)、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(TSMA)を表2に示す量用いて、実施例1と同様に乳化状態で重合を行ない、ポリオルガノシロキサン系ラテックスをえた。結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

		実施例			比較例		
		4	5	6	5	6	7
ポリオルガノシロキサンオリゴマー混合物成成分(部)	環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物	9.5	9.7	9.6	—	—	—
	D 4	—	—	—	9.5	9.7	9.6
	TEOS	5	—	3	5	—	3
	MPrDMS	—	—	1	—	—	1
	TSMA	—	3	—	—	3	—
	固形分濃度(%)	21	21	21	21	21	21
重合転化率(%)	87	87	88	86	88	87	87
数平均粒子径(μm)	0.03	0.04	0.04	0.11	0.13	0.12	0.12
粒子径分布の変動係数(%)	47	48	40	40	39	40	40
トルエン不溶分量(%)	9.1	8.1	8.3	9.1	8.2	8.3	8.3

表2より、4官能シラン化合物やビニル系重合性基含有シラン化合物を併用しても、環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を用いたばあい、単一の環状ジメチルシロキサンオリゴマーを用いたばあいに比べて同一乳化剂量で数平均粒子径のより小さいものがえられることがわ

かる。

【0057】実施例7

攪拌機、還流冷却器、チッソ吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、

成分	量(部)
純水	190
SDBS	1.5
過硫酸カリウム	0.002

を仕込んだ。

【0058】つぎに、系をチッソ置換しながら70℃に

昇温し、アクリル酸ブチル(BA)1部とステレン(ST)2部からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌し

て重合を完結させて、BA/S t 共重合体のラテックスをえた。重合転化率は9.9%であった。えられたラテックスの固形分濃度は2.3%、数平均粒子径0.01μmであり、粒子径分布の変動係数は3.4%であった。

【0059】別途、環状ジメチルシロキサンオリゴマー

成分	量(部)
純水	7.0
SDBS	0.5
環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物	9.5
γ-メタクリロイルオキシ	
プロピルメチルジメトキシシラン	2

つづいて、BA/S t 共重合体を含むラテックスを9.0℃に保ち、系にDBSA 2部と純水1.8部を添加して系のpHを1.2にしたのち、ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを均等に4回に分けて1時間ごとに一括で添加した。添加終了後1時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを8.9にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン系ラテックスをえた。ポリオルガノシロキサン形成成分の重合転化率は87%であった。ラテックスの固形分濃度は24%であった。

【0061】えられたラテックス(固形分100部)を60℃に保ち、チッソ気流下で、tert-ブチルバーオキシソプロピルカーボネートを0.2部添加して10分間攪拌した。つづいて、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.02部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム0.01部および硫酸第一鉄0.002部添加して2時間攪拌し、ラジカル反応による架橋形成

混合物(D3 5%、D4 70%、D5 20%、D6 5%)を含む次の混合物をホモミキサーで1000rpm、5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

【0060】

成分	量(部)
純水	7.0
SDBS	0.5
環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物	9.5
γ-メタクリロイルオキシ	
プロピルメチルジメトキシシラン	2

を進行させ、ポリオルガノシロキサン系ラテックスをえた。ラテックスの製造の際に使用した乳化剤量(SDBS+DBSA)量および数平均粒子径、粒子径分布の変動係数、トルエン不溶分量についての測定結果を表3に示す。

【0062】比較例8

実施例7において環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を用いる代わりにD4を用いた以外は同様にしてポリオルガノシロキサン系ラテックスをえた。結果を表3に示す。

【0063】比較例9

比較例8において、BA/S t 共重合体の重合時に用いるSDBSの量を3.5部にした以外は、比較例8と同様にしてポリオルガノシロキサン系ラテックスをえた。結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

	実施例7	比較例8	比較例9
乳化剤(SDBS+DBSA) (部)	4	4	6
数平均粒子径 (μm)	0.02	0.04	0.02
粒子径分布の変動係数 (%)	3.5	3.8	3.6
トルエン不溶分量 (%)	8.5	8.6	8.5

表3よりビニル系重合体をシードに用いて重合したばかりでも、特定組成を満たす環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を用いると、単一の環状ジメチルシロキサンオリゴマーを用いるばあいよりも同一乳化剤で数平均粒子径のより小さいものをうることができることがわかる。また、単一の環状ジメチルシロキサンオリゴマーを用いて、環状ジメチルシロキサンオリゴマー混合物を用

いてえられる数平均粒子径をえようとするより多くの乳化剤が必要なことがわかる。

【0065】

【発明の効果】本発明により、少量の乳化剤で数平均粒子径が0.1μm以下のポリオルガノシロキサン系ラテックスをうくことができる。